

1755



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of:

Tomoo YAMAGUCHI et al.

Appln. No.: 09/742,363

Group Art Unit: 1755

Confirmation No.: 8173

Examiner: Not yet assigned

Filed: December 22, 2000

For: **SOLID TYPE PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION AND PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SHEETS USING THE SAME**

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

RECEIVED
MAY 29 2001
TC 1700 MAIL ROOM

Respectfully submitted,

Mark Boland
Registration No. 32,197

SUGHRUE, MION, ZINN,
MACPEAK & SEAS, PLLC
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3213
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

Enclosures: Japan Hei. 11-369357

Date: May 24, 2001



日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 9 年 1 2 月 2 7 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 3 6 9 3 5 7 号

出 願 人

Applicant (s):

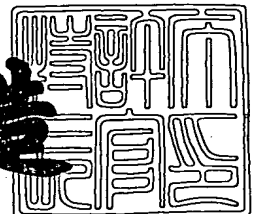
日 東 電 工 株 式 会 社

RECEIVED
MAY 29 2001
TC 1700 MAIL ROOM

2 0 0 0 年 1 2 月 1 5 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 0 - 3 1 0 5 2 0 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 PE3-DA6599

【提出日】 平成11年12月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09J 7/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
内

【氏名】 山口 智雄

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
内

【氏名】 伊奈 康信

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
内

【氏名】 広瀬 闊

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
内

【氏名】 海田 邦彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社
内

【氏名】 藤原 秀三

【特許出願人】

【識別番号】 000003964

【氏名又は名称】 日東電工株式会社

【代表者】 山本 英樹

【代理人】

【識別番号】 100079153

【弁理士】

【氏名又は名称】 称▲ぎ▼元 邦夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004628

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9102494

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固形タイプの粘着剤組成物とその粘着シート類

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ゴム質ポリマーに粘着付与剤を加えてイソシアネート系架橋剤で架橋処理したことを特徴とする固形タイプの粘着剤組成物。

【請求項 2】 ゴム質ポリマーが天然ゴムである請求項 1 に記載の固形タイプの粘着剤組成物。

【請求項 3】 基材上に請求項 1 または 2 に記載の固形タイプの粘着剤組成物からなる層を設けたことを特徴とする粘着シート類。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固形タイプの粘着剤組成物と、これを基材上に加熱塗工してシート状やテープ状などの形態とした粘着シート類とに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

ダンボール梱包などの包装用の布テープ、カーペット固定用の両面テープなどは、ゴム質ポリマーおよび粘着付与剤を含む固形タイプの粘着剤組成物を用い、これを熱軟化させ、布などの基材上にカレンダーロールや押出し機などにより、厚さが通常 1 0 0 μ m 以上となるように塗工して、つくられている。

【0 0 0 3】

この方法に用いる固形タイプの粘着剤組成物とは、環境汚染の原因となる有機溶剤を用いず、かつ乾燥に多大なエネルギーを必要とする水も使用しない、無溶剤でかつ非水系の粘着剤組成物であり、通常、天然ゴムをはじめとするゴム質ポリマーを主剤とし、これに粘着付与剤を配合し、また通常は炭酸カルシウム微粉末などの充填剤、オイルなどの軟化剤、老化防止剤などを適当な割合で配合し、この配合物を加熱しながらニーダ、バンバリーミキサ、ミキシングロールなどで混練して、常温で固形の粘着剤組成物としたものである。

【0 0 0 4】

ところで、粘着シート類に要求される特性には、一般に、被着体になじんで、しつかりとくつつく力である接着力と、接着後力がかかってもその状態を維持しようとする保持力とで評価される。後者の保持力は、接着後テープに引張り力、つまり粘着剤に対して剪断応力がかかった場合に、粘着剤がずるずると伸びてしまわないようにする凝集力のことを意味する。

【0005】

しかるに、前記した固形タイプの粘着剤組成物を用いてつくられる包装用の布テープやカーペット固定用の両面テープなどにあつては、接着力は満足するが、温度が高くなるにつれて凝集力が不足し、粘着剤が剪断応力によつてずるずると伸びてしまつたり、糊はみ出しや糊残りを生じることが多かつた。このため、糊厚を既述したように100 μ m以上と厚くして、糊全体で剪断応力に対するずれを受け止めようとしているが、それでも十分とはいえなかつた。また、糊厚を上記より薄くすることは、上記問題から到底できなかつた。

【0006】

固形タイプの粘着剤組成物は、天然ゴムなどのゴム質ポリマーを主剤としていることから、通常のゴム製品の場合と同様に、硫黄系、チウラム系、キノイド系などの加硫剤を用いて加硫処理すると、その凝集力を大きくでき、これにより、上記のような問題を回避できものと考えられる。しかし、加硫度の増加に伴い、タックが急激に減少し、接着力も著しく低下し、また熱を加えても軟化しなくなり、粘着テープへの成形が不能となる。加硫剤の量を減らして弱く加硫させようとすると、加硫反応が起こりにくく、反応がはじまると今度は止まらなくなり、結局、適度な加硫度に調整することが難しかつた。

【0007】

そこで、別の方法として、加硫剤を配合して完全に加硫したものを微粉碎し、これを未加硫の配合物に核として配合することで、固形タイプの粘着剤組成物の凝集力を改善する方法が考えられている。しかし、この方法では、粘着剤組成物の製造工程が複雑となり、加工費もかさんで実用的ではなく、したがって、特殊な粘着テープの製造にしか適用できない。また、この方法では、全体が加硫しているわけではないため、糊はみ出しや糊残りの問題は解決できない。

【0 0 0 8】

【発明が解決しようとする課題】

このように、ゴム質ポリマーを主剤とした固形タイプの粘着剤組成物は、これを実用的な方法で全体にかつ適度に加硫することが難しいため、その両面テープなどを高温に放置したり、糊厚を薄くしたときに、保持力の低下が必至であり、糊はみ出しや糊残りの問題を解決することができなかつた。

【0 0 0 9】

本発明は、このような事情に照らし、ゴム質ポリマーを主剤とした固形タイプの粘着剤組成物を上記の加硫とは異なる方法で架橋処理して、接着力を維持したまま凝集力を高め、これにより高温放置下や糊厚を薄くしたときの保持力の低下を抑え、糊はみ出しや糊残りの問題を回避することを目的とする。

【0 0 1 0】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、まず、上記の加硫方式では、ゴム質ポリマーの分子主鎖に含まれる不飽和結合に硫黄系などの加硫剤が作用して、ポリマー同志を直接架橋するという反応機構をとるため、架橋がどうしても密になりすぎ、接着力を維持しうる適度な架橋、つまり弱い架橋を行わせにくいものと考え、これに代わる方法として、官能基間の反応による架橋方式に注目した。すなわち、ゴム質ポリマーの製造過程では分子側鎖中に水酸基やカルボキシル基などの官能基が導入されることがあり、また上記官能基を含む蛋白質などの微量成分が混入してくることもあるため、これらの官能基と反応する官能基を持つ多官能性化合物を添加して、官能基間の反応による架橋を行わせば、上記添加量を調節することにより、接着力を維持しうる適度な架橋を実現できるものと考えた。

【0 0 1 1】

しかし、この場合、多官能性化合物の添加量は、配合物全体の約 1 ～ 3 重量％程度で、ゴム質ポリマーや粘着付与剤などの他の成分に比べ、ごく僅かである。有機溶剤系や水分散系では、上記僅かな量でも均一に溶解ないし分散でき、これにより均一に架橋させることができるものと容易に予測されるが、加圧ニーダなどで加熱混練する固形タイプでは、上記のような均一分散とこれによる均一架橋

が可能なのかどうか予測しにくい。しかも、長時間にわたり加熱混練すると、ゴム質ポリマーの分子鎖が熱と剪断力で切断されて低分子量化し、凝集力を却って低下させかねない。実際、粘着剤以外のゴム製品でも、固形タイプとして上記のような多官能性化合物で架橋反応させた例はあまりみられない。

【0012】

本発明者らは、上記の技術常識を踏まえた上で、試行錯誤的な実験検討を繰り返し、ゴム質ポリマーに含まれる水酸基やカルボキシル基などの活性水素含有の官能基に対し、これと反応させる多官能性化合物としてイソシアネート系架橋剤を選択し、これとゴム質ポリマーなどを混練時のトルクを観察しながら混練温度と混練時間を適宜調節しながら加熱混練したときに、上記ポリマーの分子鎖切断による低分子量化を引き起こすことなく、上記架橋剤を混練物中で均一に分散させることができ、これと上記ポリマーに含まれる活性水素含有の官能基との間で均一に反応させることができ、その結果、期待したとおりのごく弱い適度な架橋を実現できて、接着力を維持したまま凝集力を高めることができ、これにより、高温放置下や糊厚を薄くしたときの保持力の低下が抑えられ、糊はみ出しや糊残りの問題をみごと回避できることを知り、本発明を完成した。

【0013】

すなわち、本発明は、ゴム質ポリマーに粘着付与剤を加えてイソシアネート系架橋剤で架橋処理したことを特徴とする固形タイプの粘着剤組成物（請求項1）、とくにゴム質ポリマーが天然ゴムである上記構成の固形タイプの粘着剤組成物（請求項2）に係るものである。また、本発明は、基材上に上記構成の固形タイプの粘着剤組成物からなる層を設けたことを特徴とするシート状やテープ状などの粘着シート類（請求項3）に係るものである。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明におけるゴム質ポリマーとしては、天然ゴムが最も好ましく用いられ、とくにムーニー粘度 ML_{1+4} （100℃）20～100であるものが好ましい。天然ゴムのほか、場合により、ブチルゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ポリイソブチレンゴムなどの合成ゴム、これらのブレンド系を用いてもよい。

【 0 0 1 5 】

本発明における粘着付与剤は、粘着性の付与とともに、熱により軟化させやすくするためのものであり、石油系樹脂、フェノール系樹脂、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂など、ゴム質ポリマーと相溶する各種の樹脂が用いられる。このような粘着付与剤は、ゴム質ポリマー 1 0 0 重量部あたり、2 0 ~ 2 0 0 重量部、好ましくは 3 0 ~ 1 5 0 重量部となる割合で用いられる。

【 0 0 1 6 】

本発明において、任意成分として用いられる配合剤には、炭酸カルシウム、タルク、酸化マグネシウムなどの充填剤、ポリブテン、プロセスオイルなどの軟化剤、老化防止剤、可塑剤などがある。使用量は、ゴム質ポリマー 1 0 0 重量部あたり、充填剤が 2 0 0 重量部以下、好ましくは 1 0 ~ 1 0 0 重量部、軟化剤が 5 0 重量部以下、好ましくは 5 ~ 5 0 重量部、老化防止剤が 5 重量部以下、好ましくは 0 . 5 ~ 5 重量部、より好ましくは 1 ~ 3 重量部であるのがよい。

【 0 0 1 7 】

本発明においては、上記のゴム質ポリマーおよび粘着付与剤を必須成分とし、これに上記の任意成分を加えて、有機溶剤や水を全く使用することなく、加熱混練するとともに、これにさらにイソシアネート系架橋剤を加えて、加熱混練を続けることにより、上記架橋剤を混練物中に均一に分散させ、同時にこれと上記のゴム質ポリマーに含まれる水酸基やカルボキシル基などの活性水素含有の官能基との間で均一に反応させる。これにより上記のゴム質ポリマーがごく弱い適度に架橋処理された構造の固形タイプの粘着剤組成物が得られる。

【 0 0 1 8 】

イソシアネート系架橋剤は、分子内にイソシアネート基を 2 個または 3 個以上有するポリイソシアネート化合物であつて、具体的には、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの低分子量イソシアネート化合物、これらの二量体や三量体など、またブロック化物などが用いられる。これらのイソシアネート系架橋剤は、ゴム質ポリマー 1 0 0 重量部あたり、通常 0 . 1 ~ 2 0 重量部、好ましくは 0 . 2 ~ 1 0 重量部の割合で用いられる。

【 0 0 1 9 】

加熱混練は、加圧ニーダ、バンバリーミキサ、ミキシングロールなどを用いて行うことができ、その際、約 8 0 ~ 1 6 0 ℃ の範囲内で、ゴム質ポリマーなどの種類に応じて、適宜の混練温度を選択する。たとえば、ゴム質ポリマーが天然ゴムであるときは、1 5 0 ℃ 以下の温度を選択すべきであり、これを超える温度とすると、熱劣化により低分子量化しやすい。混練時間は、混練温度に応じて、各成分の合計の混練時間が通常 5 ~ 4 0 分となる範囲内で、混練時のトルクを観察しながら、熱劣化を生じない適宜の時間を選択する。

【 0 0 2 0 】

このように架橋処理された固形タイプの粘着剤組成物は、これを加熱すると容易に軟化する、良好な成形性を有しているため、これを布、紙、プラスチックフィルムなどの基材上にカレンダーロールや押出し機などで加熱塗工することで、上記の基材上に上記の粘着剤組成物からなる層を設けたシート状やテープ状などの粘着シート類を製造することができる。この製造方式では、環境汚染の原因となる有機溶剤や乾燥に多大なエネルギーを必要とする水を使用していないため、基材塗工後に乾燥炉による加熱工程を設ける必要がなく、地球環境にやさしく、省エネルギー化にも大きく寄与させることができる。

【 0 0 2 1 】

このようにして製造される本発明の粘着シート類は、適度な架橋による凝集力の向上により、接着力にすぐれるとともに、保持力にもすぐれており、高温に放置したときの保持力の低下が少なく、糊はみ出しや糊残りの問題を回避することができる。また、糊厚、つまり上記粘着剤組成物からなる層の厚さは、通常 1 0 ~ 2 0 0 μ m、好ましくは 2 0 ~ 1 0 0 μ m の広い範囲に設定でき、この範囲内で薄い糊厚としたときでも、従来のような保持力の急激な低下がみられず、この場合も、糊はみ出しや糊残りの問題を回避することができる。

【 0 0 2 2 】

このように、本発明の粘着シート類は、ダンボール梱包などの包装用の布テープ、カーペット固定用の両面テープなどとして有用であり、また、これら以外の高保持力が求められる種々の用途に幅広く利用することができる。

【0023】

【実施例】

つぎに、本発明の実施例を記載して、より具体的に説明する。ただし、本発明は、以下の実施例にのみ限定されるものではない。

【0024】

実施例 1

天然ゴム（スモークドシート）をバンパリーミキサで素練り、ムーニー粘度 $M_{L_{1+4}}$ （120℃）40の素練りゴムを得た。このゴム1,500gを120℃に加熱した5リットル加圧ニーダ中に投入し、これに炭酸カルシウム粉750gと老化防止剤30gを同時に投入して、約5分間混練した。さらに、粘着付与剤1,350gを数回に分けて投入して、約10分間混練した。最後に、イソシアネート系架橋剤（日本ポリウレタン社製の商品名「コロネートL」）60gを投入し、約10分間混練しながら架橋処理した。その後、ニーダから取り出して、固形タイプの粘着剤組成物を調製した。

【0025】

なお、上記の粘着付与剤としては、石油系樹脂〔日本ゼオン（株）製の商品名「クイントンS100」〕1,125g、テルペンフェノール系樹脂〔住友デユレズ（株）製の商品名「スミライトレジン」〕150g、液状樹脂〔安原油脂工業（株）製の商品名「ダイマロン」〕75gからなる混合物を使用した。つぎに、この固形タイプの粘着剤組成物を、10インチ4本カレンダーロールを用いて、基材（厚さが60 μ mのポリプロピレンフィルム）上に、糊厚が30 μ mとなるように、100℃で加熱塗工して、粘着テープを作製した。

【0026】

実施例 2

粘着付与剤として、石油系樹脂〔日本ゼオン（株）製の商品名「クイントンG115」〕1,200g、テルペンフェノール系樹脂〔安原油脂工業（株）製の商品名「YSポリスターT30」〕150gを使用した以外は、実施例1と同様にして、固形タイプの粘着剤組成物を調製した。また、これを使用して、実施例1と同様にして、粘着テープを作製した。

【0 0 2 7】

比較例 1

イソシアネート系架橋剤を投入せず、架橋処理を施さなかつた以外は、実施例 1 と同様にして、固形タイプの粘着剤組成物を調製した。また、これを用いて、実施例 1 と同様にして、粘着テープを作製した。

【0 0 2 8】

比較例 2

ブチルゴム（日本合成ゴム社製の商品名「I I R 2 6 8」）1, 0 0 0 g を、1 2 0℃に加熱した5リットル加圧ニーダに投入し、これに、炭酸カルシウム粉 1, 0 0 0 g とポリブデン（日本石油社製の商品名「H V 3 0 0」）2 0 0 g とプロセスオイル（出光興産社製の商品名「P W 9 0」）1 0 0 g を同時に投入し、約5分間混練した。さらに粘着付与剤として石油系樹脂〔エクソン化学（株）製の商品名「エスコレック 1 2 0 2」〕3 0 0 g を数回に分けて投入し、約10分間混練して、ニーダから取り出した。この混練物 1, 0 4 0 g を1 5 0℃に加熱したミキシングロールに投入し、これに加硫剤（硫黄 4 g と大内新興化学工業社製の商品名「ノクセラー T T」2 g と同「ノクセラー C Z」2 g）を投入して、1 5 分間混練しながら加硫処理し、取り出して、固形タイプの粘着剤組成物を調製した。これを用いて、実施例 1 と同様にして、粘着テープを作製した。

【0 0 2 9】

比較例 3

加圧ニーダの加熱温度を1 6 0℃に変更するとともに、イソシアネート系架橋剤に代えて、加硫剤（大内新興化学工業社製の商品名「ノクセラー T T」）4 g を投入し、1 5 分間混練しながら加硫処理するようにした以外は、実施例 1 と同様にして、固形タイプの粘着剤組成物を調製した。また、これを用いて、実施例 1 と同様にして、粘着テープを作製した。

【0 0 3 0】

上記の実施例 1, 2 および比較例 1～3 の各粘着テープについて、下記の方法により、接着力試験および保持力試験を行つた。これらの試験結果は、表 1 に示されるとおりであつた。

【 0 0 3 1 】

< 接着力試験 >

ステンレス板に幅 2 5 mm の粘着テープを貼り合わせ、2 3 ℃において、1 8 0 度の引き剥がし角度、3 0 0 mm / 分の引き剥がし速度で、引き剥がしたときの接着力 (N / 2 5 mm 幅) を測定した。

【 0 0 3 2 】

< 保持力試験 >

ステンレス板に 2 5 mm × 2 5 mm の大きさの粘着テープを貼り付け、4 0 ℃の雰囲気中で、粘着テープの一端に 2 Kg の静荷重を垂直にかけ、粘着テープがずれて落下するまでの時間 (分) を測定した。

【 0 0 3 3 】

表 1

	接着力試験 (N / 25mm幅)	保持力試験 (分)
実施例 1	6 . 1	3 8 6
実施例 2	8 . 5	3 4 2
比較例 1	6 . 9	1 5
比較例 2	2 . 8	7
比較例 3	7 . 3	6

【 0 0 3 4 】

上記の表 1 の結果から、本発明の実施例 1 , 2 の両粘着テープは、接着力だけでなく、保持力にもすぐれており、粘着剤組成物からなる糊厚が 3 0 μ m と薄くかつ 4 0 ℃の高温下においても、高い保持力を示していることがわかる。なお、このような接着特性により、上記の接着力試験や保持力試験において、糊はみ出しや糊残りがみられないことも確認された。

【 0 0 3 5 】

これに対して、イソシアネート系架橋剤による架橋処理を施さなかつた比較例 1 の粘着テープは、保持力に著しく劣っている。また、加硫剤による加硫処理を施し、混練温度を高くしすぎた比較例 3 の粘着テープでは、上記の保持力をほとんど改善することができない。このような接着特性のため、比較例 1, 3 の粘着テープでは、上記の接着力試験や保持力試験において、糊はみ出しや糊残りが顕著に認められた。さらに、ブチルゴムを加硫剤で加硫処理した比較例 2 の粘着テープは、加硫度が高いために接着力および保持力がともに悪くなっている。

【 0 0 3 6 】

【発明の効果】

以上のように、本発明では、ゴム質ポリマーに粘着付与剤を加えてイソシアネート系架橋剤で架橋処理して固形タイプの粘着剤組成物を構成したことにより、接着力とともに保持力にもすぐれ、とくに高温放置下や糊厚を薄くしたときの保持力の低下が抑えられて、糊はみ出しや糊残りの問題を回避することができる。また、加熱により軟化して容易に成形できるので、有機溶剤や水を使用していないにもかかわらず、上記糊厚を薄くした粘着テープの製造が任意に可能であり、さらに有機溶剤や水を使用していないため、塗工後の乾燥工程が不要であり、省エネルギー化に寄与でき、地球環境上も望ましいものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ゴム質ポリマーを主剤とした固形タイプの粘着剤組成物を使用して、
接着力および保持力にすぐれ、高温放置下や糊厚を薄くしたときの保持力の低下
がなく、糊はみ出しや糊残りの問題のない粘着シート類を得る。

【解決手段】 基材上に、ゴム質ポリマーに粘着付与剤を加えてイソシアネート
系架橋剤で架橋処理してなる固形タイプの粘着剤組成物からなる層を設けてなる
粘着シート類。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003964]

1. 変更年月日 1990年 8月31日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

氏 名 日東電工株式会社